

⑩

Int. Cl.:

C 10 g

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑪

Deutsche Kl.: 23 b, 1/04

⑫

Offenlegungsschrift 1816828

⑬

Aktenzeichen: P 18 16 828.0

⑭

Anmeldetag: 24. Dezember 1968

⑮

Offenlegungstag: 31. Juli 1969

Ausstellungsriorität: —

⑯

Unionspriorität

⑰

Datum: 27. Dezember 1967

⑱

Land: Niederlande

⑲

Aktenzeichen: 6717666

⑳

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsölen

㉑

Zusat zu: —

㉒

Ausscheidung aus: —

㉓

Anmelder: Shell Internationale Research Maatschappij N. V., Den Haag

Vertreter: Jung, Dipl.-Chem. Dr. phil. Elisabeth;
Vossius, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Volker;
Coldewey, Dipl.-Ing. Gerhard W.; Patentanwälte, 8000 München

㉔

Als Erfinder benannt: van den Berg, Godried Johan; Mooney, Douglas Grant; Den Haag

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBI. I S. 960): —

DT 1816828

ORIGINAL INSPECTED

• 7.69 909 831/1197

11/90

DR. ELISABETH JUNG, DR. VOLKER VOSSIUS, DIPLO.-ING. GERMARD COLDEWEY
PATENTANWÄLTE

1816828

8 MÜNCHEN 23 · SIEGESSTRASSE 26 · TELEFON 345067 · TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN

P 6372

24. Dezember 1968

J/k

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

Den Haag, Niederlande

"Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsölen"

Priorität : 27. Dezember 1967, Niederlande

Anmelde-Nr. : 67 17 666

Es ist an sich bekannt, niedriger siedende Substanzen, beispielsweise für die Herstellung von Flüssiggas geeignete, unter Normalbedingungen gasförmige Kohlenwasserstoffe, sowie Benzin oder Gasöl aus Rückstandsölen herzustellen, indem man diese Öle entasphaltiert und das entasphaltierte Öl als Ganzes oder zum Teil einer hydrierenden Spaltung unterwirft.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens wesentlich verbessern lässt, wenn man die abgetrennten asphaltischen Verbindungen in spezieller Weise ausnutzt, indem man nämlich diese Verbindungen mindestens zum Teil als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Wasserstoff durch Teilverbrennung einsetzt.

909831/1197

POSTSHECKKONTO: MÜNCHEN 50175 · BANKKONTO: DEUTSCHE BANK A.G. MÜNCHEN, LEOPOLDSTR. 71, KTO. NR. 60/35794

GEWOHNBRIEF 347000

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsölen ist dadurch gekennzeichnet, dass das Rückstandsöl in an sich bekannter Weise durch Behandeln mit einem Lösungsmittel in asphaltische Verbindungen und ein entasphaltiertes Öl aufgetrennt wird, dass das entasphaltierte Öl hydrierend gespalten und die asphaltischen Verbindungen mit einem sauerstoffhaltigen Gas einer Teilverbrennung unterworfen werden.

Bei den erfindungsgemäss als Ausgangsmaterial eingesetzten Rückstandsölen kann es sich um durch direkte Destillation erhaltene Rückstände oder um Rückstände aus Kohlenwasserstoffumwandlungsverfahren handeln. Im ersten Fall können die Rückstandsöle durch ein- oder mehrstufige Destillation aus einem Rohöl als Rückstand erhalten worden sein, wobei auch Vakuumdestillation in Betracht kommt (sogenannte lange oder kurze Rückstände). Wenn es sich um Rückstände aus Kohlenwasserstoffumwandlungsverfahren handelt, so kommen dafür Rückstände der verschiedensten Verfahren in Betracht, beispielsweise aus Verfahren zum sogenannten Viskositätsbrechen, aus Spaltverfahren oder thermischen Reformierungsverfahren. Das erfindungsgemäße als Ausgangsmaterial eingesetzte Rückstandsöl kann sogar selbst durch Entasphaltieren (ein- oder mehrstufig) eines durch direkte Destillation oder durch Umwandlungsverfahren erhaltenen Rückstandes erhalten worden sein, wobei sich für die Entasphaltierung beispielsweise Propan eignet.

Der für die hydrierende Spaltung eingesetzte Wasserstoff kann in beliebiger Weise erhalten worden sein, beispielsweise aus

909831/1197

einem katalytischen Reformierungsverfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich auf besonders wirtschaftliche Weise durchführen, wenn man für die hydrierende Spaltung den Wasserstoff verwendet, welcher bei der Teilverbrennung der abgeschiedenen asphaltischen Verbindungen erhalten wird, und der gewünschtenfalls durch Wasserstoff aus einer anderen Quelle ergänzt werden kann, wobei es sich im letzteren Fall wiederum um Wasserstoff handeln kann, der durch katalytische Reformierung und/oder beispielsweise Teilverbrennung anderer Substanzen als asphaltische Verbindungen entstanden sein kann.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch noch andere Substanzen anfallen, welche sich mindestens teilweise sehr gut als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Wasserstoff eignen. Es handelt sich dabei um Kohlenwasserstofföle mit höherem Siedepunkt als Benzin, welche bei der hydrierenden Spaltung erhalten werden. Derartige Öle, insbesondere Öle mit einem höheren Siedepunkt als Gasöl, lassen sich öfters nur schwierig weiterverwenden, beispielsweise als Mischkomponente für Heizöle oder als Rücklaufstrom für eine hydrierende Spaltung, weil sich derartige Substanzen infolge ihrer hohen Feuerfestigkeit insbesondere für den zuletzt genannten Zweck nur schlecht eignen. Ein derartiges Öl ist jedoch ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Herstellung von Wasserstoff durch Teilverbrennung, welche entweder gesondert oder zusammen mit den abgetrennten asphaltischen Verbindungen durchgeführt werden kann. Der aus einem solchen Öl erhaltene Wasserstoff kann gewünschtenfalls für die hydrierende Spaltung eingesetzt werden, wobei – falls es erfor-

909831/1197

derlich ist - auch noch auf andere Weise erhaltener Wasserstoff zugesetzt werden kann.

Es ist selbstverständlich möglich, nicht die gesamte Menge des entasphaltierten Öls für die hydrierende Spaltung einzusetzen, sondern eine Teilmenge desselben kann auch auf andere Weise verwertet werden. Ausserdem kann auch eine Teilmenge oder die Gesamtmenge des bei der Teilverbrennung erhaltenen Wasserstoffes, sei es durch Teilverbrennung der asphaltischen Verbindungen und/oder des bei der hydrierenden Spaltung erhaltenen höher siedenden Öles, für irgend einen beliebigen Zweck weiterverwendet werden, beispielsweise für die Herstellung von Stadtgas und/oder Synthesegas. Es wurde bereits vorstehend darauf hingewiesen, dass der durch Teilverbrennung erhaltene Wasserstoff mit Vorteil für die hydrierende Spaltung des entasphaltierten Öls oder einer Teilmenge desselben und ebenfalls für die hydrierende Behandlung, beispielsweise eine hydrierende Raffinierung und/oder Spaltung irgendwelcher anderer Substanzen, Verwendung finden kann, insbesondere für die Behandlung beliebiger Destillate und/oder entasphaltierter Substanzen, die zusätzlich bei der Herstellung des als Ausgangsmaterial eingesetzten Rückstandsöles anfallen. Der durch Teilverbrennung erhaltene Wasserstoff kann auch sehr zweckmässig für die hydrierende Raffinierung des entasphaltierten Öls oder einer Teilmenge desselben verwendet werden, wobei dieses Öl entweder anschliessend hydrierend gespalten oder auf andere Weise weiterverwendet wird.

Da der bei der Teilverbrennung entstehende Gasstrom neben Wasser-

909831 / 1197

stoff auch andere Verbindungen enthält, wie Russ, Kohlenmonoxid, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxysulfid und Sauerstoff, welche mindestens zum Teil nicht in die Anlage für die hydrierende Spaltung oder für die hydrierende Raffinierung gelangen sollen, da sie die dort verwendeten Katalysatoren beeinträchtigen, müssen derartige schädliche Verbindungen mindestens zum grössten Teil von demjenigen Anteil des Wasserstoffes entfernt werden, welcher anschliessend in einer entsprechenden Verfahrensstufe eingesetzt werden soll. Die Entfernung der störenden Substanzen kann in sich bekannter Weise erfolgen, indem man beispielsweise den Produktstrom mit Wasser und/oder Öl zwecks Entfernung des Russes wäscht, wobei der Russ anschliessend gewünschtenfalls aus dem Waschmedium wiedergewonnen werden kann, beispielsweise durch Pelletbildung mit einem Kohlenwasserstofföl, und dann als Heizstoff verbrannt und/oder in die Anlage für die Teiloxydation zurückgeführt wird. Nach der Waschbehandlung kann das im Gas enthaltene Kohlenmonoxid mindestens teilweise katalytisch in Kohlendioxid und/oder Methan umgewandelt werden, während Kohlenoxysulfid in Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff überführt wird und sich aus Sauerstoff Wasser bildet. Diese Verbindungen lassen sich dann mindestens teilweise leicht aus dem Gasstrom entfernen, beispielsweise durch Behandlung mit einer Flüssigkeit, welche eine oder mehrere Alkanolamine enthält, worauf man gewünschtenfalls anschliessend eine Trocknung durchführt. Auf diese Weise lässt sich als Endprodukt ein Gas erhalten, welches praktisch aus reinem Wasserstoff besteht. Ein durch eine solche Reinigungsbehandlung abgetrennter Schwefelwasserstoff kann ge-

909031/1197

wünschtenfalls in an sich bekannter Weise zu Schwefel aufgearbeitet werden.

Für die Entasphaltierungsbehandlung kann ein beliebiges Lösungsmittel verwendet werden. Falls das betreffende Rückstandsöl selbst bereits durch eine Lösungsmittelentasphaltierung erhalten worden ist, wird im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens zweckmässig ein davon unterschiedliches Lösungsmittel verwendet. Bevorzugt sind als Lösungsmittel niedriger siedende paraffini-sche Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Paraffine mit 3 und mehr Kohlenstoffatomen sowie deren Gemische. Auch solche Paraffine enthaltende Kohlenwasserstoff-Fraktionen können verwendet werden. Sie können ferner einen oder mehrere Alkohole enthalten (vgl. britische Patentschrift Nr. 1 026 376). Besonders geeignet sind im Rahmen der Erfindung niedrig siedende Paraffine mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen, wie Heptan, Hexan und insbesondere Pentan, weil es auf diese Weise möglich ist, das zu entasphal-tierende Öl in Asphaltene aufzuspalten, welche praktisch ölfrei sind, während andererseits ein entasphaltiertes Öl in hoher Ausbeute anfällt, wodurch der Anlage für die hydrierende Spaltung eine grössere Menge an Beschickung zugeführt werden kann und sich daher auch die Ausbeute steigert. Insbesondere bei dieser Ausführungsform der Erfindung ist es von Vorteil, ein in dieser Verfahrensstufe erhaltenes höher siedendes Öl einer Teilverbrennung zu unterwerfen, wodurch die an sich beschränkte Menge an Wasserstoff, welche sich nur aus den Asphaltenen durch Teilverbrennung herstellen lässt, ergänzt werden kann. Eine solche Massnahme ist selbstverständlich von besonderem Vorteil, falls

909831/1197

in der hydrierenden Spaltung derjenige Wasserstoff verwendet werden soll, welcher bei der Teilverbrennung der abgetrennten asphaltischen Verbindungen entsteht. Obwohl es möglich ist, das höher siedende Kohlenwasserstofföl getrennt zu verbrennen, ist es im allgemeinen zweckmässig, seine Verbrennung zusammen mit derjenigen der asphaltischen Verbindungen durchzuführen. Ein weiterer Vorteil dieser Massnahme ist darin zu sehen, dass die asphaltischen Verbindungen bei der Entasphaltierungsbehandlung häufig in Form eines Materials anfallen, welches verdünnt werden muss, damit es sich besser transportieren lässt und geeigneter für die anschliessende Teilverbrennung ist. Falls es sich bei den asphaltischen Verbindungen um Asphaltene handelt, so fallen diese mehr oder weniger in Form eines trockenen Pulvers an. Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens besteht daher darin, niedrig siedende Paraffine mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen, insbesondere Pentan, als Lösungsmittel für die Entasphaltierung zu verwenden und als dann erforderliches Verdünnungsmittel das bei der hydrierenden Spaltung anfallende höher siedende Öl einzusetzen. In diesem Fall werden praktisch alle nichtasphaltischen Verbindungen des als Ausgangsöl eingesetzten Rückstandsöls, die sich sehr gut als Beschickung für die hydrierende Spaltung eignen, aus dem Rückstandsöl entfernt und können daher auch tatsächlich der hydrierenden Spaltung unterworfen werden. Die Asphaltene, welche dagegen in einem zu trockenen Zustand anfallen, als dass sie direkt für eine Teilverbrennung geeignet wären, werden mit einem hydrierend gespaltenen Material verdünnt, welches selbst

909831/1197

ziemlich ungeeignet ist, um nochmals einer hydrierenden Spaltung unterworfen oder in anderer Weise aufgearbeitet zu werden. Mit anderen Worten werden alle Komponenten des Rückstandesöls, welche im Prinzip für eine hydrierende Spaltung geeignet sind, auch tatsächlich gespalten, und sie werden in der Beschickung für die Teilverbrennung durch ein Verdünnungsmittel ersetzt, welches für eine solche hydrierende Spaltung weniger geeignet ist. Diese Massnahmen führen insgesamt zu einer erhöhten Wirksamkeit und Ausbeute des Verfahrens, insbesondere, wenn der bei der Teilverbrennung gebildete Wasserstoff zusätzlich für die hydrierende Spaltung eingesetzt wird.

Die Verfahrensstufen der Entasphaltierung der hydrierenden Spaltung, der Teilverbrennung und der wahlweise durchgeführten hydrierenden Raffinierung werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in an sich bekannter Weise durchgeführt. Die Entasphaltierung kann gewünschtenfalls derart erfolgen, dass neben dem in die hydrierende Spaltanlage einspeisenden entasphaltierten Öl und neben den in die Teilverbrennungsanlage einspeisenden asphaltischen Verbindungen noch eine oder mehrere weitere Produktfraktionen erhalten werden, beispielsweise Harze - vergleiche britische Patentanmeldung Nr. 5 688/66 und niederländische Patentanmeldung Nr. 6 710 953.

Bei der Entasphaltierungsbehandlung können Hydrocyclone eingesetzt werden, insbesondere wenn diese mittels niedrig siedenden Paraffinen mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen durchgeführt wird, weil auf diese Weise praktisch ölfreie Asphaltene erhalten wer-

909831/1197

den (vgl. britische Patentschriften Nr. 935 725 und 994 289). Für die hydrierende Spaltung kann zweckmässig ein Katalysator mitverwendet werden, wie er in den britischen Patentschriften Nr. 992 820 und 1 059 692 beschrieben ist, und gewünschtenfalls kann diese Spaltung ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Die Teilverbrennung wird vorteilhaft in der Weise durchgeführt, wie sie in den britischen Patentschriften 780 120 und 851 542 beschrieben ist. Die Teilverbrennung kann unter Zusatz von Luft oder mit Sauerstoff angereicherter Luft erfolgen, doch wird besonders vorteilhaft praktisch reiner Sauerstoff verwendet, da auf diese Weise die Anwesenheit von grösseren Stickstoffmengen in dem erhaltenen Produktstrom vermieden wird. Stickstoff ist nämlich als Komponente in einem Gas, welches für die hydrierende Spaltung oder für Raffinierungsbehandlungen weiterverwendet werden soll, weniger geeignet. Für die Teilverbrennung können auch Hilfsstoffe zugesetzt werden, wie Dampf und/oder Kohlendioxyd.

Das erfindungsgemäss Verfahren wird anhand des in der Figur dargestellten Fließschemas näher erläutert.

Das als Ausgangsmaterial eingesetzte Rückstandsoil gelangt über Leitung 1 in die Entasphaltierungsanlage 2, wo es in beliebiger Weise mit einem Entasphaltierungslösungsmittel in Berührung gebracht wird. Die gegebenenfalls in Mischung mit etwas Lösungsmittel anfallenden asphaltischen Verbindungen werden über Leitung 3 abgezogen, und das gegebenenfalls mit etwas Lösungsmittel vermischt entasphaltierte Öl wird über Leitung 4 abgezogen.

90931/1197

BAD ORIGINAL

Andere Fraktionen können gleichfalls gewonnen werden, sind aber nicht dargestellt. Ein Teil der asphaltischen Verbindungen kann über Leitung 5 aus dem Behandlungssystem abgesogen und in beliebiger Weise weiterverwendet werden, beispielsweise als Komponente für asphaltisches Bitumen. Der restliche Anteil der asphaltischen Verbindungen wird, gegebenenfalls nach Zusatz eines über Leitungen 6 und/oder 7 zugesetzten Verdünnungsmittels, über Leitung 8 zu der Anlage 9 für die Teilverbrennung geleitet.

In dieser Anlage werden die asphaltischen Verbindungen vorzugsweise mittels Sauerstoff, aber wahlweise auch mittels eines sauerstoffhaltigen Gases, welche über Leitung 10 eingespeist werden, und wahlweise in Anwesenheit von Dampf und/oder Kohlendioxid (nicht dargestellt) umgewandelt. Der Produktstrom aus der Anlage für die Teilverbrennung wird über Leitung 11 abgezogen und der darin enthaltene Russ wird in der Anlage 12, beispielsweise durch eine Wäsche mit Wasser und/oder Öl, daraus entfernt, worauf gewünschtenfalls eine Pelletisierung des Russes durchgeführt wird (nicht dargestellt). Mindestens ein Teil des über Leitung 13 abgezogenen Russes wird gewünschtenfalls über Leitung 14 wieder in die Anlage für die Teilverbrennung zurückgeführt, gegebenenfalls unter Beimischung einer anderen Substanz, beispielsweise einer Menge des Wasch- und/oder Pelletisierungsmediums. Ein Teil des Russes kann auch über Leitung 15 aus dem Behandlungssystem entfernt und in anderer Weise weiterverwendet werden, beispielsweise als Brennstoff oder für die Gewinnung wertvoller Metalle, wie Nickel und/oder Vanadium, welche in dem als Ausgangsmaterial eingesetzten Rückstandsöl enthalten sein.

909831/1197

können.

Der praktisch von Rüss befreite gasförmige Produktstrom der Teilverbrennungsanlage gelangt über Leitung 16 in eine Reini-gungsanlage 17. Ein Teil des Gasstromes kann auch über Leitung 18 für einen beliebigen anderen Verwendungszweck aus den Behandlungssystemen abgezogen werden, beispielsweise für die Verwendung als Brenngas oder für die Herstellung von Stadtgas, nachdem vorher durch eine nicht dargestellte Reinigungsbehandlung beispielsweise Schwefelwasserstoff daraus entfernt worden ist. In der Reinigungsanlage 17 werden praktisch alle anderen Komponenten ausser Wasserstoff aus dem Gasstrom entfernt. Für diesen Zweck können beliebige Verfahrensfolgen angewendet werden, beispielsweise eine katalytische Umwandlung von Kohlenmonoxid in Kohlendioxyd, die Entfernung von Kohlenoxysulfid (katalytisch oder auf andere Weise), die Entfernung von Sauerstoff und/oder Stickstoff sowie die Entfernung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff durch Waschen mit beispielsweise einem Alkanolamin und/oder die Entfernung von Wasser. Der so gereinigte Wasserstoff wird über Leitung 19 abgezogen. Ein Teil des Wasserstof-fes oder die Gesamtmenge kann auch für beliebige andere Anwen-dungszwecke über Leitungen 20 und 21 entnommen werden, bei-spielsweise für eine hydrierende Behandlung, wie eine hydrieren-de Spaltung und/oder eine hydrierende Raffinierung eines anderen Kohlenwasserstoffstromes, welcher ein Destillat oder ein ent-asphaltiertes Material sein kann, welches bei der Herstellung des als Ausgangsmaterial eingesetzten Rückstandsgutes anfällt. Eine Teil- oder Gesamtmenge des gereinigten Wasserstoffes aus

909831/1197

Leitung 19 und/oder ein aus einer beliebigen anderen Quelle stammender, über Leitung 22 zugeführter Wasserstoff, beispielsweise ein bei der katalytischen Reformierung anfallender Wasserstoff, gelangt über Leitung 23 in die Anlage 24 für die hydrierende Spaltung. In dieser Anlage wird der Wasserstoff mindestens teilweise für die hydrierende Spaltung des entasphaltierten Öls verwendet, welches über Leitungen 4, 25 und 26 zugeleitet wird, wobei ein gesignerter Katalysator eingesetzt wird und die hydrierende Spaltung in ein oder mehreren Stufen erfolgt. Es kann zweckmässig sein, das über Leitung 25 zugeführte entasphaltierte Öl einer Vorbehandlung zu unterwerfen, bevor es über Leitung 26 in die Spaltanlage gelangt. Bei einer solchen Vorbehandlung kann es sich um eine hydrierende Raffinierung handeln, insbesondere zwecks Entfernung von Stickstoffverbindungen, welche auf viele Katalysatoren schädlich wirken. Für diesen Zweck kann das Öl über Leitung 27 in eine Anlage 28 für die hydrierende Raffinierung eingespeist werden, wo es mit einem Hydrierungskatalysator und vorzugsweise mindestens einem Teil desjenigen Wasserstoffes behandelt wird, der in der Teilverbrennungsanlage 9 erzeugt und über Leitungen 20 und 29 zugeführt wird. Das vorbehandelte Öl wird dann über Leitung 30 abgezogen. Ein Teil desselben kann über Leitung 31 aus dem Behandlungssystem entfernt werden. Die bei der Raffinierung erhaltenen gasförmigen Produkte und/oder überschüssiger Wasserstoff werden über Leitung 32 abgezogen und gelangen dann über eine nicht gezeigte geeignete Raffinierungs- und/oder Trennanlage gewünschtenfalls wieder in die Anlagen 28 und/oder 24.

909831/1197

zurück.

Aus der Anlage 24 für die hydrierende Spaltung wird ein Produktstrom über Leitung 33 abgezogen, der zum Teil auch über Leitung 34 aus dem Behandlungssystem entnommen werden kann. Die Gesamtmenge oder eine Teilmenge dieses Produktstromes wird in eine Trennanlage 35 eingespeist, welche eine gesignete Anzahl von Trennvorrichtungen enthält, beispielsweise Türe für eine Flash-Destillation, Fraktionierkolonnen und dergleichen. Aus dieser Trennanlage wird über Leitung 36 ein wasserstoffhaltiges Gas entnommen, welches gereinigt und gewünschtenfalls in die Anlagen 24 und/oder 28 zurückgeführt werden kann (nicht dargestellt). Aus der Trennanlage 35 werden außerdem ein oder mehrere weitere Produktfraktionen abgezogen, beispielsweise niedrige Kohlenwasserstoffe, welche sich zur Herstellung von Flüssiggas eignen und welche in nicht dargestellter Weise auch in die Entasphaltierungsanlage 2 als Lösungsmittel zurückgeführt werden können. Ferner können als weitere Produkte beispielsweise Benzin, Kerosin, Gasöl oder entsprechende Fraktionen abgezogen werden, was von der Art des Katalysators und den sonstigen Arbeitsbedingungen in der hydrierenden Spaltanlage abhängt. Diese weiteren Produkte werden für eine beliebige Verwendung über Leitung 37 entnommen, sie können aber auch in nicht dargestellter Weise einzeln abgezogen werden. Üblicherweise werden außerdem noch weitere Fraktionen als weniger gewünschtes Produkt erhalten, beispielsweise hochsiedende Substanzen. Diese Fraktionen werden über Leitung 38 für die weitere Verwendung entnommen, beispielsweise als Heizöl, das unter Um-

909931/1197

ständen in dem Verfahren selbst eingesetzt werden kann. Zu diesen weniger erwünschten Fraktionen gehört auch ein relativ schweres Öl, welches getrennt über Leitung 39 abgesogen und gewünschtenfalls in nicht dargestellter Weise in die Anlage für die hydrierende Spaltung eingespeist werden kann. Dieses relativ schwere Öl kann auch für eine weitere Verwendung über Leitung 40 entnommen werden, beispielsweise für eine getrennte Teilverbrennung zwecks Herstellung von zusätzlichem Wasserstoff. Besonders zweckmäßig wird jedoch ein solches Öl über Leitung 7 in die Anlage 9 für die Teilverbrennung zurückgeführt, und zwar vorzugsweise zusammen in Mischung mit den asphaltischen Verbündungen, welche auf diese Weise verdünnt werden.

Beispiel 1:

Von einem bei der Destillation bei Atmosphärendruck eines Venezolanischen Rohöles anfallenden Rückstand werden pro Tag 1000 t bei unteratmosphärischem Druck flashdestilliert, wodurch man 467 t pro Tag eines Destillates und 533 t pro Tag eines Rückstandsöles erhält, von welchem 188 t pro Tag für die Verwendung als Heizöl abgesogen und 345 t pro Tag mittels im Gegenstrom geführten Propans entasphaltiert werden. Auf diese Weise werden 108 t pro Tag Asphalt erhalten, von denen 42 t pro Tag für die weitere Verwendung als Mischkomponente für Bitumen abgesogen werden, während die restlichen 66 t pro Tag einer Teilverbrennungsanlage zugeführt werden. Nach Reinigung des bei der Teilverbrennung enthaltenen Gasstromes werden 13,2 t pro Tag Wasserstoff erhalten, von denen im vorliegenden Fall 9,3 t /Tag

909831/1197

für die hydrierende Raffinierung und Spaltung des in der Prepan-entasphaltierungsstufe anfallenden entasphaltierten Öls in einer Menge von 237 t pro Tag eingesetzt werden. Die restlichen 3,7 t pro Tag Wasserstoff werden im vorliegenden Fall für die Raffinierung der vorstehend erwähnten 467 t Destillat eingesetzt. Aus der hydrierenden Spaltanlage werden 5 t pro Tag leichte Gase und 20 t pro Tag eines hochsiedenden Materials erhalten, welches als Brennstoff für das Verfahren eingesetzt wird. Ausserdem werden 31 t pro Tag C₃/C₄-Kohlenwasserstoffe gewonnen, welche sich für die Verwendung als Flüssiggas eignen, und weiterhin fallen 190 t pro Tag Benzin an.

Aus dem vorstehend gesagten ergibt sich, dass aus den eingesetzten 345 t pro Tag Rückstandsöl, welche der Entasphaltierungsbehandlung zugeführt werden, neben 42 t pro Tag Asphalt noch 221 t pro Tag wertvoller leichter Kohlenwasserstoffprodukte erhalten werden, das sind etwa 62 Gew.% des eingesetzten Rückstandsöls, während ausserdem 13,2 t pro Tag Wasserstoff gewonnen werden, von denen ein Teil dazu dient, die Qualität der 467 t pro Tag Destillat ganz wesentlich zu verbessern, welche gleichfalls bei der unter verringertem Druck durchgeführten Destillation erhalten werden. Als weitere Produkte werden aus dem Rückstandsöl der Wasserstoff gewonnen, welcher für die hydrierende Spaltung und die vorhergehende Raffinierung eingesetzt wird, und ausserdem noch einige Nebenprodukte, welche als Brennstoffe Verwendung finden können. Aus dem vorher gesagten wird der ausserordentlich hohe Wirkungsgrad dieser Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ersichtlich, wonach ei-

909831/1197

nerseits alle hergestellten Produkte wertvolle Substanzen darstellen und andererseits für die Herstellung derselben nur wesentlich weniger von aussen zugeführte Materialien benötigt werden, als bei der bisher bekannten Arbeitsweise.

Beispiel 2

1000 t pro Tag eines Rückstandes, welcher beim milden thermischen Spalten, dem sogenannten Viskositätsbrechen, eines schweren venezolanischen Öles erhalten wird, werden mittels Pentan entasphaltiert, wobei für die Abtrennung der asphaltischen Verbindungen zwei Sätze von in Serie geschalteten Hydrocyclonen verwendet werden. In diesem Fall werden als asphaltische Verbindungen Asphaltene und ein entasphaltiertes Öl erhalten. Insgesamt fallen 150 t pro Tag Asphaltene und 850 t pro Tag entasphaltiertes Öl an. Die Gesamtmenge der Asphaltene wird mit 80 t pro Tag eines nachstehend noch beschriebenen Verdünnungsmittels einer Teilverbrennung unterworfen. Bei der Reinigung des gasförmigen Produktstromes wird eine bestimmte Menge Ruß abgetrennt, aus dem etwa 0,5 t pro Tag Vanadium gewonnen werden können und ausserdem werden aus dem abgetrennten Schwefelwasserstoff etwa 8 t pro Tag Schwefel gewonnen. Auf diese Weise erhält man 34 t pro Tag eines praktisch reinen Wasserstoffes, sowie 45 t pro Tag eines Gases, welches im wesentlichen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff besteht und im vorliegenden Fall als Brennstoff eingesetzt wird. Selbstverständlich könnte dasuletzt genannte Gas aber auch zu reinem Wasserstoff aufgearbeitet werden, falls das notwendig sein sollte. Der auf diese

909831/1197

Weise erzeugte Wasserstoff wird für die hydrierende Raffinierung und anschliessende Spaltung der vorstehend erwähnten 850 t pro Tag entasphaltiertes Öl eingesetzt. Aus der hydrierenden Spaltanlage werden ausser 30 t pro Tag an leichten Gasen und etwas schwerem Material, welches sich als Brennstoff eignet, noch 91 t pro Tag C₃/C₄-Kohlenwasserstoffe erhalten, welche sich als Flüssiggas eignen, ferner fallen 683 t pro Tag Benzin und 80 t pro Tag des vorstehend erwähnten Verdünnungsmittels an, welches aus einem schweren Kohlenwasserstofföl besteht, das im vorliegenden Fall oberhalb etwa 350 °C siedet. Aus den eingesetzten 1000 t pro Tag Rückstandsöl, welche in die Entasphaltierungsanlage eingespeist werden, erhält man also 774 t pro Tag an hochwertigen leichten Kohlenwasserstoffprodukten, was etwa 77 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Rückstandsöl, entspricht. Ebenso wird eine bestimmte Wasserstoffmenge in Form eines Brenngases erhalten, welches jedoch auch für andere Verwendungszwecke eingesetzt werden könnte. Der Rest der aus dem Rückstandsöl gebildeten Produkte besteht aus Wasserstoff, welcher für die Raffinierung und Spaltung verwendet wird, sowie aus einiger Nebenprodukten, welche sich als Brennstoff eignen oder für die Gewinnung von wertvollen anorganischen Produkten aufgearbeitet werden können. Auch diese Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens weist die in Beispiel 1 erläuterten Vorteile auf, wobei die Ausbeute an leichten Kohlenwasserstoffprodukten, bezogen auf das eingesetzte Rückstandsöl, sogar noch etwas grösser ist.

Patentansprüche 8

909831/1197

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsölen, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückstandsöl in an sich bekannter Weise durch Behandeln mit einem Lösungsmittel in asphaltische Verbindungen und ein entasphaltiertes Öl aufgetrennt wird, dass das entasphaltierte Öl hydrierend gespalten und die asphaltischen Verbindungen mit einem sauerstoffhaltigen Gas einer Teilverbrennung unterworfen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die hydrierende Spaltung der bei der Teilverbrennung erzeugte Wasserstoff eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein bei der hydrierenden Spaltung erhaltenes, höher als Benzin siedendes Kohlenwasserstofföl gleichfalls einer Teilverbrennung mit einem sauerstoffhaltigen Gas unterworfen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das höher als Benzin siedende Kohlenwasserstofföl vor der Teilverbrennung mit den bei der Entasphaltierung des Rückstandsöls abgetrennten asphaltischen Verbindungen vermischt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Teilverbrennung erzeugte Wasserstoff für die by-

909831/1197

drierende Raffinierung des für die hydrierende Spaltung bestimmten entasphaltierten Öls eingesetzt wird.

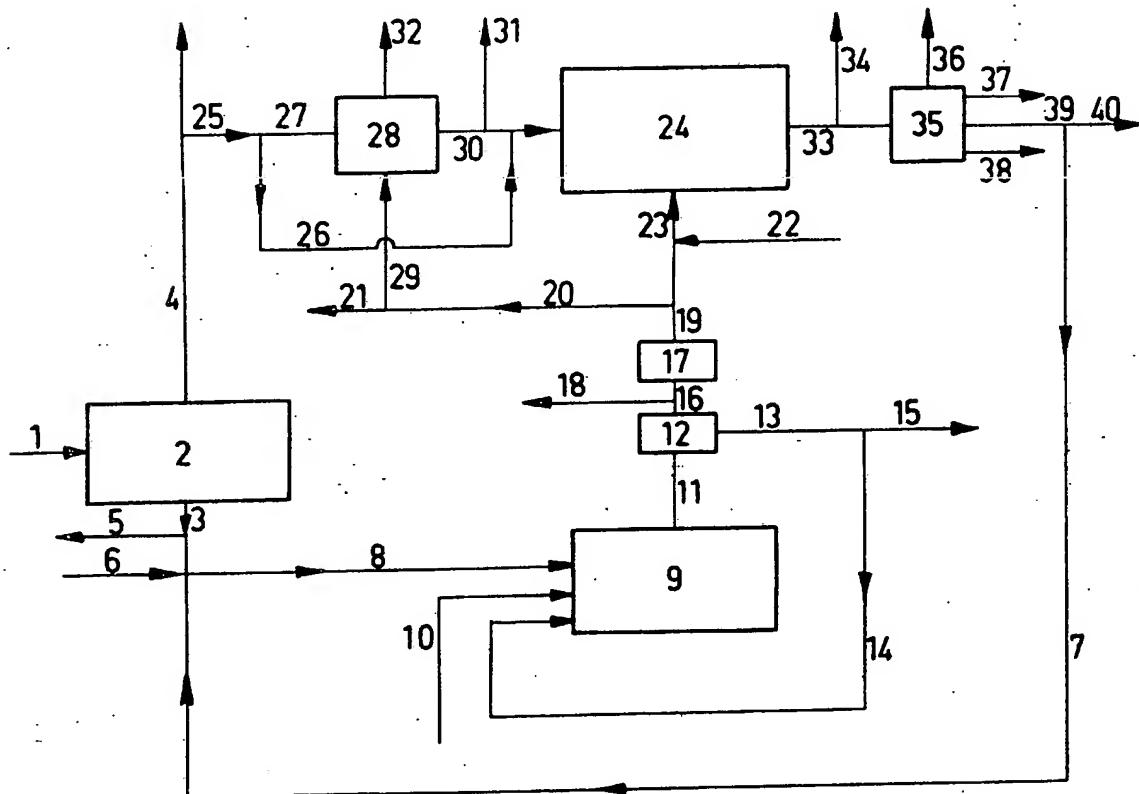
6. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Teilverbrennung erzeugte Wasserstoff für die hydrierende Behandlung mindestens einer Destillatfraktion und/oder eines entasphaltierten Materials eingesetzt wird, die bei der Herstellung des Rückstandsöls anfallen.
7. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Entasphaltierungsbehandlung mit mindestens einem niedrig siedenden Paraffin mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen, insbesondere mit Pentan, durchgeführt wird.

20
Leerseite

1816828

23b 1-04 18 16 828

O.T: 31.7.1969



909831 / 1197

PATENT SPECIFICATION

DRAWINGS ATTACHED

(11) 1 210 120

1 210 120

- (21) Application No. 61239/68 (22) Filed 24 Dec. 1968
- (31) Convention Application No. 6 717 666 (32) Filed 27 Dec. 1967 in
- (33) Netherlands (NL)
- (45) Complete Specification published 28 Oct. 1970
- (51) International Classification C 10 g 13/00
- (52) Index at acceptance
CSE 20
- (72) Inventors GODFRIED JOHAN VAN DEN BERG and
DOUGLAS GRANT MOONEY



(54) PROCESS FOR THE PREPARATION OF LOWER BOILING HYDROCARBONS OR FRACTIONS CONTAINING THEM FROM RESIDUAL OILS

(71) We, SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V., a company organised under the laws of The Netherlands, of 30 Carel van Bylandstraat, The Hague, The Netherlands, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

The invention relates to a process for the preparation of lower boiling hydrocarbons, or fractions containing them, from residual oils, with the aid of hydrogenative cracking.

It is known to prepare lower boiling materials, e.g. normally gaseous hydrocarbons suitable for the preparation of liquefied petroleum gas, gasoline and gas oil, from residual oils by deasphalting these oils and subjecting the deasphalted oil, wholly or in part, to hydrogenative cracking. It has now been found that the economics of such a process can be greatly enhanced by supplementing it with a special manner of dealing with the asphaltic compounds separated.

According to the invention, a process for the preparation of lower boiling hydrocarbons, or fractions containing them, from residual oils comprises contacting a residual oily with a deasphalting solvent to yield asphaltic compounds and deasphalted oil, and subjecting the deasphalted oil to hydrogenative cracking to yield lower boiling hydrocarbons wherein hydrogen employed in the hydrogenative cracking is obtained from the partial combustion of the asphaltic compounds with an oxygen containing gas.

The residual oils employed as starting materials in the present process may e.g. be straight-run residues or originate from hydrocarbon conversion processes. In the former case, they may have been obtained from crude oil as a residue by distillation in one or more steps, among which may be vacuum distillation (so-called "long" or "short" residues); in the latter case, they

may have been obtained in various processes, e.g. so-called "visbreaking", cracking, thermal reforming, and so on. Also, the residual oil employed as starting material may itself have been obtained by deasphalting in one or more steps a straight-run or conversion residue, suitably with the use of propane.

Hydrogen employed in the hydrogenative cracking step and obtained from partial combustion of the asphaltic compounds may, if desired, be supplemented by hydrogen from another source, e.g. catalytic reforming and/or the partial combustion of some other material.

In the process according to the invention there is usually obtained a material which may at least in part be used as a starting material for the preparation of hydrogen, e.g. a hydrocarbon oil boiling higher than gasoline obtained in the hydrogenative cracking step. Such oils, especially those boiling higher than gas oil, are often difficult to dispose of, either as a fuel blending component, or as a recycle stream to be subjected to hydrogenative cracking, for which latter purpose they are not very suitable because of their highly refractory character. An oil of this type is, however, an excellent starting material for the preparation of hydrogen by partial combustion, which may be effected either separately or together with the asphaltic compounds. Hydrogen obtained from such oil may if desired be employed in the hydrogenative cracking step to supplement the hydrogen obtained from the asphaltic compounds.

It is, of course, possible not to subject all of the deasphalted oil obtained to hydrogenative cracking, some of it being disposed of in some other way. Furthermore, part of the hydrogen obtained in partial combustion (viz. from the asphaltic compounds and optionally from the higher boiling oil obtained in the hydrogenative cracking step) may be employed for other purposes, such

[Price 5s. Od. (25p)]

as the manufacture of town and/or synthesis gas, or for the hydrogenative treatment (raffination and/or cracking) of some other material requiring such treatment, e.g. 5 distillates and/or deasphalted materials additionally obtained when preparing the residual oil. Another possible use of such hydrogen is the hydrogenative refining of all or part of the deasphalted oil which is subsequently to be hydrogenatively cracked.

Since the effluent from a partial combustion process, besides hydrogen, also contains compounds (e.g. soot, CO, H₂S, COS, O₂) which should not be passed to a hydrogenative cracking or raffination step (e.g. since they are deleterious to the catalyst employed), such compounds must be removed, at least to a large extent. This can be effected in a known manner, e.g. by subjecting the effluent to a water and/or oil wash for soot removal, the soot, if desired, being recovered from the washing medium, e.g. by pelletizing with a hydrocarbon oil, and suitably being burnt as fuel and/or recycled to the partial oxidation step. After this wash, the CO in the washed gas can be catalytically converted to CO₂ and/or CH₄, the COS to CO₂ and H₂S, and the O₂ to H₂O, which compounds can then be easily removed by treatment with a liquid comprising one or more alkanolamines, and subsequently dried if desired. A gas consisting of substantially pure hydrogen can thus be obtained. Any H₂S recovered can be worked up to sulphur in any suitable manner.

In the deasphalting step, use may be made of any suitable solvent but, if the residual oil itself has already been obtained by solvent deasphalting, a different solvent is suitably employed in the deasphalting step of the present process. Preferred solvents are those comprising lower boiling paraffinic hydrocarbons, such as C₄- and higher low-boiling paraffins, mixtures thereof, and hydrocarbon fractions comprising them; they may, if desired, further comprise one or more alcohols, such as those indicated in U.K. Patent Specification No. 1,026,376. Especially suitable are C₄- and higher low-boiling paraffins, such as heptane, hexane and in particular pentane, since these are able to split the oil under treatment into asphaltenes substantially free from oil on the one hand, and a very high yield of deasphalted oil on the other, leading to an increased feed to, and therefore yield from, the hydrogenative cracking step. It is advantageous to also subject a higher boiling oil obtained in that step to partial combustion, so as to supplement the essentially limited quantity of hydrogen obtainable from the asphaltenes. Although as already stated above, this higher boiling oil may be separately combusted, it is generally desirable that it is combusted together with the

asphaltic compounds; this has an advantage in that the latter are often recovered from the deasphalting step as a material which has to be diluted in order to render it more fit for transportation and subjection to the partial combustion step; if the asphaltic compounds are asphaltenes, this material may be a more or less dry powder. A particularly attractive way of carrying out the present process, therefore, comprises employing C₄- or higher low-boiling paraffins, especially pentane, as solvent, and a higher boiling oil originating from the hydrogenative cracking step as the diluent. In this case substantially all non-asphaltic compounds of the starting residual oil, which are very suitable as starting material for the hydrogenative cracking step, are removed from the residual oil. The asphaltenes, which are obtained in too dry a form to be suitable for immediate partial combustion may be diluted with a hydrogenatively cracked material which is unsuitable for further hydrogenative cracking. Thus substantially all components of the residual oil which are in principle suitable for hydrogenative cracking are in fact cracked, leading to an increased efficiency and yield of the overall process.

The deasphalting, hydrogenative cracking, partial combustion and optional hydrogenative raffination steps of the process according to the invention may be carried out in any desired manner. Deasphalting may, if desired, be carried out in such a way that, besides deasphalted oil to be subjected to hydrogenative cracking, and asphaltic compounds to be partially combusted, one or more other fractions are obtained, e.g. resins, in the manner set out, for instance, in U.K. Patent Specification No. 1,101,572 or Netherlands Patent Application No. 6,710,953.

Hydrocyclones may suitably be employed in deasphalting, especially when this is effected with the aid of C₄- or higher low-boiling paraffins, so as to obtain substantially oil-free asphaltenes, suitably in the manner described in U.K. Patent Specification No. 935,725 or 994,289. For hydrogenative cracking, a catalyst may advantageously be chosen such as described in U.K. Patent Specification No. 992,820 or 1,059,692, and such cracking may be carried out in one or more steps as desired. Partial combustion is advantageously carried out in the manner set out in U.K. Patent Specification No. 780,120 or 851,542; it may be effected with the aid of air or oxygen-enriched air, but is preferably effected with substantially pure oxygen, so as to obviate the presence of substantial quantities of nitrogen in the effluent, which is a component less desirable in the gas to a hydrogenative cracking or refining step. Auxiliary substances, such as steam and/or CO₂, may

also be employed in the partial combustion step.

The process of the invention is further elucidated by means of the block diagram 5 represented in the Figure shown in the accompanying drawings.

The residual oil to be used as the starting material is passed via a line 1 to a deasphalting step 2, where it is contacted 10 in any desired manner with a deasphalting solvent; asphaltic compounds (possibly in admixture with some solvent) are recovered via a line 3, and deasphalted oil (also possibly admixed with some solvent) via a line 15 4. Other fractions may be recovered as well (not shown). Part of the asphaltic compounds may be withdrawn via a line 5, to be disposed of in any desired manner, e.g. as a component for asphaltic bitumen; the 20 remainder is passed, if desired in admixture with a diluent introduced via lines 6 and/or 7, via a line 8 to a partial combustion step 9, where it is converted, preferably with the aid of oxygen, but possibly with an oxygen-containing gas, introduced via a line 10, and 25 optionally with steam and/or CO₂, as well (not shown). Effluent from the partial combustion step is withdrawn via a line 11, a soot is removed from it in step 12, e.g. by 30 means of washing with water and/or oil if desired followed by pelletizing of soot (not shown); at least part of the soot recovered via a line 13 may, if desired, be recycled to the partial combustion step via a line 14, 35 possibly in admixture with another substance, e.g. a quantity of any washing and/or pelletizing medium employed; it may also be withdrawn via a line 15 in order to be disposed of in another manner, e.g. by 40 burning, or for the recovery of valuable metals, such as Ni and/or V, originating from the residual oil, which may be present in it.

The gaseous effluent of the partial oxidation step substantially freed from soot is 45 passed via a line 16 to a purification step 17; part of it may be withdrawn via a line 18 for any desired purpose, e.g. for use as fuel gas, or for the preparation of town gas 50 (after suitable purification, e.g. H₂S removal, not shown). In step 17, substantially all components other than hydrogen are removed from the effluent; this step may therefore comprise any useful process sequence, 55 such as the catalytic conversion of CO to CO₂, the removal, catalytic or otherwise, of COS, oxygen and/or nitrogen, that of CO₂ and H₂S, by (alkanol amine) washing or otherwise and/or that of water. The purified hydrogen is withdrawn via a line 19; all or part of it may be withdrawn via lines 60 20 and 21, for any desirable purpose (a preferred one being described below), e.g. the hydrogenative treatment (cracking and/or stream, which may be a distillate or de-

raffination) of some other hydrocarbon asphalted material obtained along with the residual oil in preparing the latter. All or part of the purified hydrogen from line 19, and/or any hydrogen from another source (e.g. originating from a catalytic reforming process), introduced via a line 22, is passed via a line 23 to a hydrogenative cracking step 24, where it is employed in hydrogenative cracking at least part of the deasphalted oil withdrawn via lines 4, 25 and 26, with the aid of any suitable catalyst, in one or more steps. It may be desirable to subject the deasphalted oil in line 25 to some preliminary treatment before it is passed via line 26 to hydrocracking; such treatment may e.g. be hydrogenative raffination, especially for the removal of nitrogen compounds, which are deleterious to many catalysts. For this purpose, the oil may be introduced via a line 27 into a hydrogenative raffination step 28, where it is treated with a hydrogenation catalyst, preferably with the aid of at least part of the hydrogen produced in partial oxidation step 9, which is introduced via lines 20 and 29. The treated oil is withdrawn via a line 30; part of it may be removed via a line 31. Any excess hydrogen and/or gaseous products obtained in the raffination step are withdrawn via a line 32, from which they may be passed to suitable purification and/or separation steps and, if desired, subsequently recycled to step 28 and/or 24 (not shown).

From hydrogenative cracking step 24 there is obtained an effluent via a line 33, which may in part be withdrawn via a line 34. All or part of this effluent is passed to a separation step 35, comprising any desired number of separating devices, such as flash vessels, fractionating columns, and so on. From this separation step, a hydrogen-containing gas is withdrawn via a line 36, which may be purified and, if desired, recycled (not shown) to step 24 and/or 28 (if present). Other products obtained from separation step 35 include one or more desired product fractions, e.g. lower hydrocarbons suitable for use as or in liquefied petroleum gas (part of which may be recycled to the deasphalting step 2 to serve as solvent therein, not shown), gasoline, kerosine, gasoil, or fractions thereof, dependent on the catalyst and the conditions in the hydrogenative cracking step; they are withdrawn for use as desired, via a line 37, but possibly separately (not shown). There are usually also obtained fractions less desired as product, e.g. high-boiling substances; they are withdrawn for disposal, e.g. as fuel, possibly for use in the process itself, via a line 38. Among these less desired fractions there may be a relatively heavy oil, which may be separately obtained via a line 39, and, if 100 105 110 115 120 125 130

desired, recycled to the hydrogenative cracking step (not shown), or withdrawn via a line 40 for other disposal, such as separate partial combustion for the preparation of additional hydrogen. This oil is, however, most suitably recycled via line 7 to partial combustion step 9, possibly separately (not shown), but preferably in admixture with the asphaltic compounds, to serve as a diluent therefor.

The invention is further illustrated by means of the following Examples.

EXAMPLE I

1000 tons per day of a residue obtained in the distillation at atmospheric pressure of a Venezuelan crude oil were flashed at sub-atmospheric pressure, by which 467 tons per day of distillate and 533 tons per day of residual oil were obtained, of which oil 188 tons per day were withdrawn for use as fuel oil and 345 tons per day subjected to de-asphalting with the aid of propane, passed in counter-current to the residual oil; 108 tons per day of asphalt were obtained, of which 42 tons per day were withdrawn to serve as bitumen blending component, and 66 tons per day subjected to partial oxidation. After purification of the effluent thereof, 13.2 tons per day of hydrogen were obtained, 9.5 tons of which were in this case employed in the hydrogenative raffination and cracking of the 237 tons per day of de-asphaled oil obtained in the propane de-asphalting step; the remaining 3.7 tons per day of hydrogen were in this case used in the raffination of the 467 tons of distillate mentioned above. From the hydrogenative cracking step there were obtained 5 tons per day of light gases and 20 tons per day of high-boiling material, which were employed as fuel in the process; 31 tons per day of C₃/C₄ hydrocarbons, suitable for use as liquefied petroleum gas; and 190 tons per day of gasoline.

It is therefore apparent that from the original 345 tons per day of residual oil passed to the deasphalting step, besides 42 tons per day of asphalt, 221 tons per day of valuable light hydrocarbon products were obtained, i.e. about 62% wt on this residual oil, as well as 13.2 tons per day of hydrogen, part of which served to greatly enhance the value of the 467 tons per day of distillate also recovered in the subatmospheric distillation step; the remainder of the products from the residual oil being the hydrogen used for cracking and preliminary raffination, and some by-products usefully disposed of as fuel. This shows the extreme efficiency of this embodiment of the process according to the invention, in which on the one hand all products prepared are valuable, and on the other, in the preparation of such pro-

ducts the use of outside substances is considerably reduced.

EXAMPLE II

1000 tons per day of a residue obtained in subjecting a heavy Venezuelan oil to mild thermal cracking (so-called "visbreaking") were subjected to deasphalting with the aid of pentane, employing two sets of hydrocyclones in series for separating asphaltic compounds (in this case asphaltenes) and deasphaled (in this case deasphaltenized) oil; of the former, 150 tons per day were obtained, and of the latter, 850. The whole quantity of asphaltenes was subjected to partial oxidation, in admixture with 80 tons per day of a diluent to be described below. After purification of the effluent (which furnished inter alia a quantity of soot, from which about 0.5 ton per day of vanadium, and a quantity of H₂S, from which about 8 tons per day of sulphur could be obtained) there were recovered 34 tons per day of substantially pure hydrogen, along with 45 tons of gas substantially consisting of CO and H₂, which in this case was used as fuel, but might, of course, also have been worked up into (pure) hydrogen, if there should have been the need for it. The hydrogen recovered was in this case employed in the hydrogenative raffination and cracking of the 850 tons per day of deasphaltenized oil mentioned above. From the hydrogenative cracking step, besides 30 tons per day of light gases and some heavy material, useful as fuel, there were obtained 91 tons per day of C₃/C₄ hydrocarbons, suitable for use as liquefied petroleum gas, 683 tons per day of gasoline, and the 80 tons per day of diluent mentioned above, which consisted of a heavy hydrocarbon oil, in this case boiling above about 350°C. It is, therefore, apparent that from the original 1000 tons per day of residual oil passed to the deasphalting step 774 tons per day of valuable light hydrocarbon products were obtained, i.e. about 77% wt on residual oil, as well as an amount of hydrogen in the form of a fuel gas, which might also easily have been recovered for some other useful purpose; the remainder of the products from the residual oil being the hydrogen used for raffination/ cracking, and some by-products usefully disposed of as fuel or worked up into valuable inorganic materials. In this embodiment of the process, therefore, the same advantages are obtained as in that described in Example I, the yield of light hydrocarbon products, calculated on residual oil, being even larger in this case.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A process for the preparation of lower boiling hydrocarbons, or fractions containing

them, from residual oils which comprises contacting a residual oil with a deasphalting solvent to yield asphaltic compounds and deasphalted oil, and subjecting the deasphalted oil to hydrogenative cracking to yield lower boiling hydrocarbons wherein hydrogen employed in the hydrogenative cracking is obtained from the partial combustion of the asphaltic compounds with an oxygen containing gas.

5. A process as claimed in claim 1 wherein some of the hydrogen employed in the hydrogenative cracking is obtained from the partial combustion of a hydrocarbon oil boiling higher than gasoline and obtained from the hydrogenative cracking.

10. A process as claimed in claim 1 wherein the hydrocarbon oil together with the asphaltic compounds is subjected to partial combustion with an oxygen containing gas.

15. A process as claimed in claim 2 wherein hydrogen obtained from partial combustion is employed in hydrogenative raffination of the deasphalted oil which is to be subjected to hydrogenative cracking.

20. A process as claimed in any one of the preceding claims wherein hydrogen obtained from partial combustion is employed in hydrogenative raffination of the deasphalted oil which is to be subjected to hydrogenative cracking.

25. A process as claimed in any one of the preceding claims wherein hydrogen ob-

tained from the partial combustion is employed in hydrogenative treatment of at least one distillate and/or deasphalted material obtained with the residual oil.

6. A process as claimed in any one of the preceding claims wherein the deasphalting solvent comprises at least one low boiling paraffin having four or more carbon atoms.

7. A process as claimed in claim 6 wherein the paraffin is pentane.

8. A process for the preparation of lower boiling hydrocarbons, or fractions containing them, from residual oils, substantially as hereinbefore described and with reference to the accompanying drawing and the Examples.

9. Lower boiling hydrocarbons, fractions containing them, or mixture containing the hydrocarbons or fractions whenever prepared by a process claimed in any one of the preceding claims.

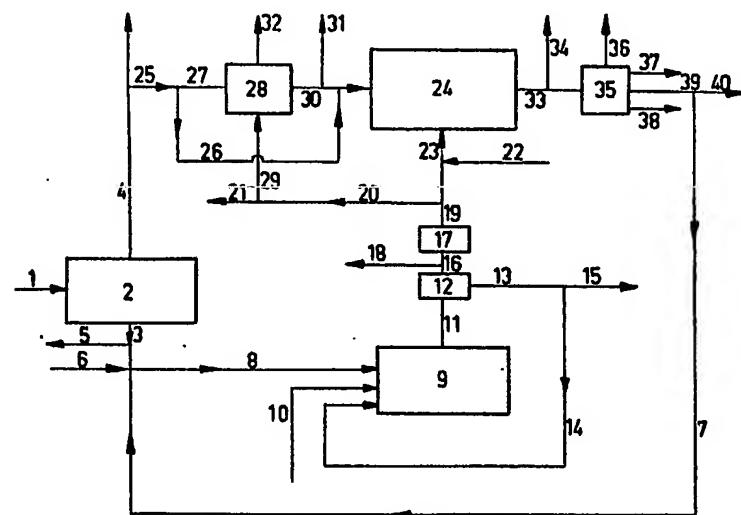
R. C. ROGERS,
Chartered Patent Agent,
Shell Centre,
London, S.E.1,
Agent for the Applicants.

1210120

COMPLETE SPECIFICATION

1 SHEET

*This drawing is a reproduction of
the Original on a reduced scale*



Your question

DE PN 1816828

Family members

CC	PUBDAT	KD	DOC.NO.	CC	PR.DAT	AKP	YY	PR. NO.
DE	19690731	A	1816828	NL	19671227	PA	1967	6717666

IPC :C10G *

ANM 19681224 @@ 1968@@

PRI NL 19671227 A 1967 6717666

FR 19700622 A 1597013

IPC :C10G *

ANM 19681220 @@ 1968@@

PRI NL 19671227 A 1967 6717666

GB 19701028 A 1210120

IPC :C10G *

ABS DERABS C1970-77213R

ANM 19681224 @@ 1968@@

PRI NL 19671227 A 1967 6717666

NL 19690701 A 6717666

IPC :C10G A

ANM 19671227 A 1967 6717666

PRI NL 19671227 A 1967 6717666

NL 19790115 B 159135

IPC :C10G 37/06 A C10G 21/00

ANM 19671227 A 1967 6717666

PRI NL 19671227 A 1967 6717666

INV: GODFRIED JOHAN VAN DEN BERG TE WASSENAAR

INV: DOUGLLAS GRANT MOONEY TE VOORSCHOTEN.

APP: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., 'S-GRAVENHAGE.

TIT: WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN LAGER KOKENDE KOOLWATERSTOFFEN OF
FRACTIES, DIE DEZE BEVATTEN, UIT RESIDUALE OLLEN DOOR DEZE TE
ONTASFALTEREN EN DE ONTASFALTEERDE OLIE TE HYDROKRAKEN IN
AANWEZIGHEID VAN WATERSTOF, DIE IS VERKREGEN DOOR PARTIELE
VERBRANDING VAN DE BIJ DE ONTASFALTERING AFGESCHEIDEN ASFALTENEN.

5 MEMBERS 4 COUNTRIES

Information about legal status

CC TP DOC.NO. PRSDAT

DE P 1816828 19831103 - REJECTION

NL A 6717666 19790115 + PUBLICATION OF EXAMINED APPLICATION NL 19790115
B 159135

NL P 159135 19871226 EXPIRATION DATE 800301, ABBREVIATED NAME OF
PATENT OWNER MENTIONED SHELL
19880118 - LAPSED BECAUSE OF REACHING THE MAXIM LIFETIME
OF A PATENT

FR PA 1597013 19851025 - LAPSED

GB P 1210120 19701028 PATENT SPECIFICATION

19710512 + PATENT SEALED

19850821 - PATENT CEASED THROUGH NON-PAYMENT OF RENEWAL
FEE